

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-354255

(43)Date of publication of application : 24.12.1999

(51)Int.Cl.

H05B 3/02

(21)Application number : 10-179571

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 10.06.1998

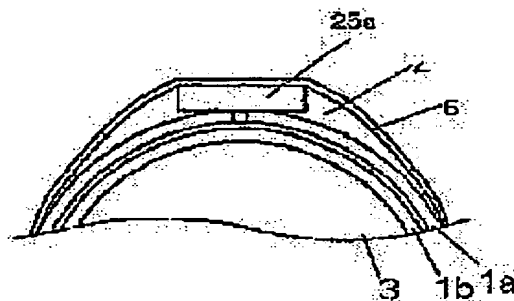
(72)Inventor : HAYAKAWA HIROTAKE
NODA YOSHIRO

(54) MANUFACTURE OF CERAMIC HEATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for restraining the oxidizing degradation of a brazing filler material for joining a lead wire extracting terminal to the electrode terminal part in manufacturing a ceramic heater having a heating resistor arranged between ceramic substrates.

SOLUTION: A lead wire extracting terminal 25a is joined to the electrode terminal part by a brazing filler material 4 such as silver solder, the whole this joining part is soaked in a nickel-boron electroless plating liquid, and the joining part is covered with and protected by a forming plating layer 5. A thickness of this plating layer 5 is particularly preferably set to 1 to 10 μm .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.11.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-354255

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 5 B 3/02

識別記号

F I

H 0 5 B 3/02

A

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-179571

(22) 出願日

平成10年(1998)6月10日

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 早川 寛隆

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72) 発明者 野田 芳朗

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

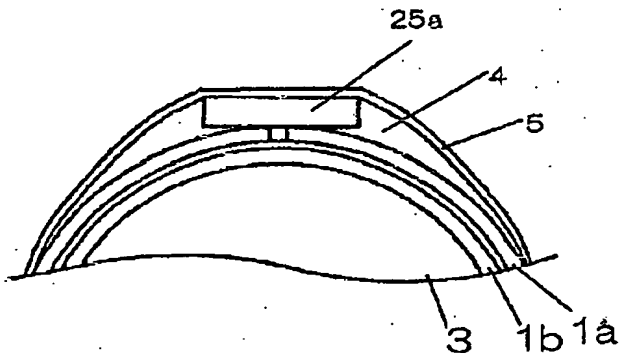
(74) 代理人 弁理士 小島 清路

(54) 【発明の名称】 セラミックヒータの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 セラミック基板の間に発熱抵抗体が配設されたセラミックヒータの製造において、電極端子部に、リード線引き出し用端子を接合するためのロウ材の酸化劣化が抑えられる方法を提供する。

【解決手段】 電極端子部に、銀ロウ等のロウ材4によってリード線引き出し用端子25aを接合し、この接合部位の全体を、ニッケル-硼素系無電解メッキ液に浸漬し、接合部位を、形成されるメッキ層5によって被覆し、保護する。このメッキ層5の厚さは、特に、1～10 μ mとすることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リード線引き出し用端子を電極端子部に接合し、接合部位をニッケル-硼素系無電解メッキ液と接触させ、上記接合部位をニッケル-硼素系メッキ層によって被覆することを特徴とするセラミックヒータの製造方法。

【請求項2】 接合された一方のセラミック基板と他方のセラミック基板、これらセラミック基板の内面に配設される発熱抵抗体、上記一方のセラミック基板若しくは上記他方のセラミック基板の外面に形成される電極端子部及び該電極端子部に接合されるリード線引き出し用端子を備えるセラミックヒータの製造方法において、上記電極端子部に上記リード線引き出し用端子が接合される接合部位を、ニッケル-硼素系無電解メッキ液と接触させ、上記接合部位をニッケル-硼素系無電解メッキ層によって被覆することを特徴とするセラミックヒータの製造方法。

【請求項3】 上記ニッケル-硼素系無電解メッキ層の厚さが1～10 μ mである請求項1又は2記載のセラミックヒータの製造方法。

【請求項4】 上記ニッケル-硼素系無電解メッキ層によって、上記電極端子部への上記リード線引き出し用端子の接合に用いられているロウ材の酸化劣化を抑える請求項1乃至3のうちの少なくとも1項に記載のセラミックヒータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックヒータの製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、電極端子部にリード線引き出し用端子が接合された接合部位を、ニッケル-硼素系無電解メッキ層によって被覆し、接合に用いられるロウ材の酸化劣化を抑制することによって、接合強度の低下が抑えられるセラミックヒータの製造方法に関する。本発明の方法によって製造されるセラミックヒータは、自動車用酸素センサ、グローシステム、半導体加熱用セラミックヒータ及び石油ファンヒータ等に使用される石油気化用熱源などとして使用することができる。

【0002】

【従来の技術】セラミックヒータは、一般に、加圧成形、押出成形等によって得られる平板或いは円筒など、所望の形状のセラミックグリーンシートを基材として用いている。そして、このセラミック基材の表面に、白金、モリブデン、タングステン等、融点の高い金属を含むペーストを厚膜印刷して発熱抵抗体パターンを形成し、これに他方のセラミック基材を積層し、これらを一体に焼成することにより製造されている。セラミック基材を構成する主成分としてアルミナ、高融点金属としてタングステンをを用い、一体に焼成して得られるセラミックヒータがその代表例である。このセラミックヒータは

高温において安定であるため、従来より、例えば、自動車用酸素センサ或いは内燃機関用グロープラグ等の高温に晒される用途に使用されることが多い。

【0003】従来より、セラミック基板の内面に配設される発熱抵抗体に給電するため、セラミック基板の外面に設けられる電極端子部に、リード線引き出し用端子が銀ロウ等のロウ材によって接合されている。そして、この接合部位が露出されたままであると、経時とともにロウ材が酸化劣化し、接合強度が低下する。通常、このロウ材の酸化劣化を抑えるため、接合部位は、無電解ニッケルメッキ等のメッキ層によって被覆され、保護されている。

【0004】しかし、接合部位をメッキ層によって保護したにしても、セラミックヒータを高温環境下に長期間に渡って使用しているうちに、特に、耐熱性の低いメッキ層である場合など、衝撃等によって、このメッキ層が剥離することがある。その場合、ロウ材のある程度の酸化劣化は避けられず、所要の接合強度を下回ってしまうことがある。そして、導通不良によって発熱抵抗体に給電がなされず、ヒータとして機能しなくなることがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決するものであり、電極端子部にリード線引き出し用端子をロウ材によって接合し、この接合部位を、特に、耐熱性の高いニッケル-硼素系無電解メッキ層によって被覆し、保護することにより、ロウ材の酸化劣化を抑え、長期間の使用によっても、このメッキ層が剥離等することがなく、安定した性能が長期に渡って維持されるセラミックヒータの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】第1発明のセラミックヒータの製造方法は、リード線引き出し用端子を電極端子部に接合し、接合部位をニッケル-硼素系無電解メッキ液と接触させ、上記接合部位をニッケル-硼素系メッキ層によって被覆することを特徴とする。

【0007】また、第2発明のセラミックヒータの製造方法は、接合された一方のセラミック基板と他方のセラミック基板、これらセラミック基板の内面に配設される発熱抵抗体、上記一方のセラミック基板若しくは上記他方のセラミック基板の外面に形成される電極端子部及び該電極端子部に接合されるリード線引き出し用端子を備えるセラミックヒータの製造方法において、上記電極端子部に上記リード線引き出し用端子が接合される接合部位を、ニッケル-硼素系無電解メッキ液と接触させ、上記接合部位をニッケル-硼素系無電解メッキ層によって被覆することを特徴とする。

【0008】上記「一方のセラミック基板」及び上記「他方のセラミック基板」のように、セラミックヒータ

の基板を形成するためのセラミックスとしては、アルミナその他、ムライト及びスピネル等のアルミナに類似のセラミックス等、高温において強度の大きいセラミックスを主成分とするものを使用することができる。これらのセラミックスのうちでは、特に、アルミナが好適である。これらのセラミックスからなる基板の間に発熱抵抗体を配設することにより、この発熱抵抗体を外気から遮断し、保護することができ、酸化、劣化を防止することができる。基板を形成する際に用いられる焼結助剤としては、セラミックスの焼成において一般に使用されるものを特に制限されることなく用いることができる。この焼結助剤としては、 SiO_2 、 CaO 、 MgO 及び加熱によってこれらの酸化物を生成する CaCO_3 、 MgCO_3 等を使用することができる。更に、 Y_2O_3 或いは希土類元素の酸化物等を用いることもできる。

【0009】上記「発熱抵抗体」は、主にタングステン、モリブデン等を含む導電ペーストを、セラミックグリーンシートに厚膜印刷して発熱抵抗体パターンを構成し、これらを一体に焼成することにより形成することができる。また、これらの成分に白金及びロジウム等の融点の高い金属成分を混合して用いることもできる。更に、抵抗特性を向上させるため、白金及びロジウム等を単独で用いることもできる。尚、発熱抵抗体としての性能に影響を与えない限りにおいて、アルミナ等、セラミック基板と同様の酸化物等を少量配合することもできる。それによって、セラミック基板と抵抗発熱体との接着性が向上する。

【0010】上記「ニッケル-硼素系無電解メッキ層」は、一般に用いられているニッケル皮膜の硼素含有量が0.1~7重量%のメッキ皮膜によって形成することができる。特に、この硼素含有量が1~6.5重量%（更に好ましくは2~6重量%）のメッキ皮膜であれば硬度が高いため好ましい。このような硼素含有量のメッキ皮膜とすることにより、耐熱性が十分に高く、容易に損傷を受け、剥がれてしまうことのないメッキ層を形成することができる。

【0011】また、上記「ニッケル-硼素系無電解メッキ層」の厚さは、第3発明のように、「1~10 μm 」であることが好ましい。この範囲の厚さとすることにより、長期間の使用、或いは衝撃等によって容易に損傷を受けることがなく、また、剥離することのないメッキ層とすることができ、第4発明のように、ロウ材の酸化劣化が十分に抑えられる。このメッキ層の厚さが1 μm 未満では、摩耗等によってメッキ層が剥がれ、ロウ材が酸化劣化されてしまうことがある。一方、この厚さが10 μm を越える場合は、メッキ層に亀裂が発生することがあり、メッキ層の一部が脱落してロウ材の酸化劣化が十分に抑えられないことがある。

【0012】セラミックヒータの電極端子部にリード線引き出し用端子が接合された部位は、ニッケル-リン系

無電解メッキ層によって被覆することもできる。しかし、メッキ層を形成するニッケル-硼素合金の融点はニッケル-リン合金の融点に比べて高く、ニッケル-硼素系無電解メッキ層は耐熱性が高い。そのため、ニッケル-リン系無電解メッキ層では、長期間の使用によって剥離してしまうような条件下でも、ニッケル-硼素系無電解メッキ層であれば、メッキ層が剥離せず、ロウ材の酸化劣化等が十分に抑えられる。また、ニッケル-硼素合金は硬度も大きいため、特に、メッキ層が比較的薄い場合でも、摩耗等によってメッキ層が剥がれることがない。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明を詳しく説明する。先ず、セラミックヒータの一例として丸棒状のものの構造及び製造方法について説明する。

【0014】[1]セラミックヒータの構造

図1は、丸棒状セラミックヒータを分解し、展開した状態を表わす斜視図である。このセラミックヒータ1は、アルミナを主成分とするグリーンシートが焼成されてなるセラミック基板1a、1b、これらのセラミック基板の間に配設されるタングステンからなる発熱抵抗体2、及びセラミック基板1a、1bが一体に巻回されている碍管3を備える。発熱抵抗体2は、その先端の発熱部21、後端の陽極側端部22a及び陰極側端部22b、並びに発熱部21と両端部22a、22bとを接続するリード部23a及び23bにより構成されている。

【0015】また、セラミック基板1aの所定の位置には、スルーホール壁面に導電皮膜が形成されてなる導通部が設けられ、セラミック基板1aの外表面の導通部に対応する位置には、陽極側端子部24a及び陰極側端子部24bが形成されている。そして、陽極側端部22aと陽極側端子部25a、及び陰極側端部22bと陰極側端子部25bとは、それぞれ導通部によって電気的に接続されている。

【0016】陽極側及び陰極側端子部24a、24bは、それぞれタングステンからなるメタライズ層にニッケルメッキが施されて形成されており、このメッキ層にリード線引き出し用端子25a及び25bが銀ロウによって接合されている。そして、これら陽極側及び陰極側端子部24a、24b、リード線引き出し用端子25a、25b及び銀ロウからなる接合部位の全体がニッケル-硼素系無電解メッキ層によって被覆されている。尚、碍管3もアルミナを主成分とするセラミックスからなり、セラミック基板1a、発熱抵抗体2、及びセラミック基板1bは、この碍管3に一体に巻回され、接合されている。

【0017】[2]セラミックヒータの製造方法

(1)セラミック基板1a、1bを構成することとなるグリーンシートの作製

90重量部の Al_2O_3 粉末（純度；99.9%、平均粒径； $1.8\mu m$ ）、5重量部の SiO_2 （純度；99.9%、平均粒径； $1.4\mu m$ ）、3重量部の $CaCO_3$ （純度；99.9%、平均粒径； $3.2\mu m$ ）及び2重量部の $MgCO_3$ （純度；99.9%、平均粒径； $4.1\mu m$ ）に、8重量部のポリビニルブチラール、4重量部のジブチルフタレート及び70重量部のメチルエチルケトンとトルエンとの混合溶剤を配合し、ボールミルによって混合し、スラリー状の混合物を調製した。その後、これを減圧脱泡し、ドクターブレード法によって厚さ0.3mmのグリーンシート（A）及び厚さ0.05mmのグリーンシート（B）を作製した。

【0018】（2）発熱抵抗体パターン及び配線パターンの印刷

90重量部のタングステン粉末と10重量部のアルミナ粉末を用いて調製したタングステンペーストを、厚膜印刷法によって、グリーンシート（A）の一表面に印刷し、厚さ $25\mu m$ の発熱抵抗体パターンを形成した。また、この発熱抵抗体パターンが形成されたグリーンシート（A）に設けられた2個のスルーホールの内壁面に、タングステンペーストを塗布し、導電皮膜とし、導通部を形成した。更に、グリーンシート（A）の他表面の、導通部に対応する位置に、タングステンペーストを、厚膜印刷法によって印刷し、陽極側及び陰極側端子部を構成することとなる配線パターンを形成した。

【0019】（3）セラミックヒータ成形体の作製
グリーンシート（A）の発熱抵抗体パターンが形成された面に、グリーンシート（B）の一表面を重ね合わせ、これらを圧着装置によって、温度 $65^\circ C$ 、圧力 $40 kgf/cm^2$ で0.5分間加熱し、加圧して圧着した。その後、グリーンシート（B）の他表面にアルミナペーストを塗布し、この塗布面に、導管を構成することとなるアルミナ製の円筒を置き、これらを加熱されたゴム板上に載せ、ゴムローラを用いて円筒にグリーンシートを巻き付けた。次いで、この円筒とグリーンシートとが一体となったものを、2本の周速度の異なるゴムロールの間を通過させることにより、加熱、加圧して、密着性を高め、セラミックヒータ成形体を作製した。

【0020】（4）セラミックヒータ成形体の焼成及びリード線引き出し用端子の接合

（3）において作製されたセラミックヒータ成形体を $250^\circ C$ に加熱して脱脂し、その後、水素炉を用いて、 $1550^\circ C$ で90分間保持して焼成した。このようにして、セラミック基板1a、1b、発熱抵抗体2、陽極側及び陰極側端子部24a、24b、並びに導管3を一体に接合させた。次いで、陽極側及び陰極側端子部24a、24bに、それぞれニッケルメッキを施した後、リード線引き出し用端子25a、25bを銀ロウ4によって接合した。

【0021】（5）接合部位を被覆するメッキ層の形成

陽極側及び陰極側端子部24a、24bに、リード線引き出し用端子25a、25bが接合された部位の全体を、ニッケル-硼素系無電解メッキ液に浸漬し、ニッケル-硼素系無電解メッキ層5を形成した。図2は、陽極側端子部24aの接合部位の縦方向の断面を表わす断面図である。このように、接合部位においては、導管3、セラミック基板1b及びセラミック基板1aがこの順に積層され、接合されており、更に、セラミック基板1aの表面に、タングステンメタライズ層とニッケルメッキ層により構成される陽極側端子部24aが形成され、この陽極側端子部24aにリード線引き出し用端子25aがロウ材4によって接合されている。

【0022】〔3〕加熱後のメッキ層の状況及びリード線引き出し用端子の接合部からの引張強度の評価
セラミックヒータは、上記のようにして製造され、上記の丸棒状の構造のものなどとしてすることができるが、以下、〔2〕、〔5〕の接合部位を被覆するメッキ層の形成の工程において、メッキ液の組成を変え、この組成とリード線引き出し用端子の接合部からの引張強度との相関を検討した。また、ニッケル-硼素系無電解メッキ層の厚さと、メッキ層の剥離の状況及びリード線引き出し用端子の接合部からの引張強度との相関を検討した。評価方法は下記の通りである。

【0023】（1）メッキ液の組成と、加熱後のリード線引き出し用端子の接合部からの引張強度との相関
〔2〕、〔5〕の接合部位を被覆するメッキ層の形成の工程において、ニッケル-硼素系無電解メッキ液とニッケル-リン系無電解メッキ液を使用した。得られたそれぞれ30個のセラミックヒータを $500^\circ C$ に調温された加熱炉に収容し、大気雰囲気下、100時間加熱した後、炉から取り出して放冷した。その後、リード線引き出し用端子を電極端子部に対して直角の方向に外側に折り曲げ、ヒータを固定し、リード線引き出し用端子を2cm/分の速度で引張り、リード線引き出し用端子が接合部から剥離する時点の強度を測定した。この結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

表 1

	引張強度(kgf)		
	平均値	最大値	最小値
ニッケル-硼素系	10.0	11.9	7.8
ニッケル-リン系	8.3	10.5	6.6

【0025】表1の結果によれば、ニッケル-硼素系無電解メッキ液を使用した場合は、ニッケル-リン系無電解メッキ液を用いた場合に比べ、その引張強度は、平均値、最大値及び最小値のいずれにおいても大きいことが

分かる。また、特に、平均値の差が大きく、ニッケル-硼素系無電解メッキ液を使用した場合は、耐熱性の高いメッキ層が形成され、全般に大きな強度が安定して維持されることが分かる。

【0026】(2)メッキ層の厚さと、メッキ層の剥離の状況及びリード線引き出し用端子の接合部からの引張強度との相関

ニッケル-硼素系無電解メッキ液を使用し、メッキ層の厚さを0.5～12.5とし、メッキ層の厚さの各々について得られたセラミックヒータ各30個を上記(1)

の場合と同様にして加熱した後、炉から取り出して放冷した。その後、メッキ層の状況を目視で観察し、また、上記(1)の場合と同様にして、リード線引き出し用端子が接合部から剥離する時点の強度を測定した。更に、メッキ層を設けず、同様にして得られた同個数のヒータについても、メッキ層の状況を目視で観察し、リード線引き出し用端子が接合部から剥離する時点の強度を測定した。結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

表 2

実験例	メッキ層の厚さ(μm)	加熱後のメッキ層の状況	引張強度(kgf)		
			平均値	最大値	最小値
1	0	——	7.53	9.5	5.4
2	0.5	剥離し、容易に剥がれる	8.1	10.1	6.7
3	1.0	まったく剥離しない	10.4	11.8	8.0
4	2.5		10.2	12.2	8.2
5	5.0		10.4	12.0	7.8
6	7.5		10.2	11.7	8.5
7	10.0		10.5	11.9	8.6
8	12.5	亀裂が発生し、剥がれる	8.5	10.4	6.3

【0028】表2の結果によれば、第3発明の範囲内である実験例3～7では、メッキ層に剥離等はまったく観察されず、且つ十分な引張強度を有していることが分かる。一方、メッキ層を設けていない実験例1では、実験例3～7に比べて引張強度が大きく低下している。また、メッキ層の厚さが第3発明の下限を下回っている実験例2では、メッキ層が接合部から剥離して剥がれてしまい、引張強度がかなり低下している。更に、メッキ層の厚さが第3発明の上限を越えている実験例8では、メッキ層に亀裂が発生し、接合部から剥離し、同様に引張強度がかなり低下していることが分かる。

【0029】尚、本発明においては、上記の具体的な実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即ち、平板状のセラミックヒータにおいても、同様にニッケル-硼素系無電解メッキ層によって、電極端子部にリード線引き出し用端子がロウ材によって接合された部位を被覆することができる。それによって、耐熱性の高いメッキ層が形成され、このメッキ層が剥離することがなく、ロウ材の酸化劣化及び接合強度の低下が抑えられる。また、上記の接合部位ばかりでなく、ヒータの、少なくともこの接合部位を含む他の部分、或いはヒータ全体をニッケル-硼素系無電解メッキ層によって被覆し、

保護することもできる。

【0030】

【発明の効果】第1及び第2発明によれば、特定の耐熱性の無電解メッキ層によって、電極端子部に、リード線引き出し用端子がロウ材によって接合された部位を被覆することにより、長期間の使用によってもメッキ層が剥離せず、ロウ材の酸化劣化が抑えられ、接合強度が低下することがない。また、メッキ層の厚さを第3発明の範囲とすることによって、メッキ層の剥離、ロウ材の接合強度の低下等をより確実に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

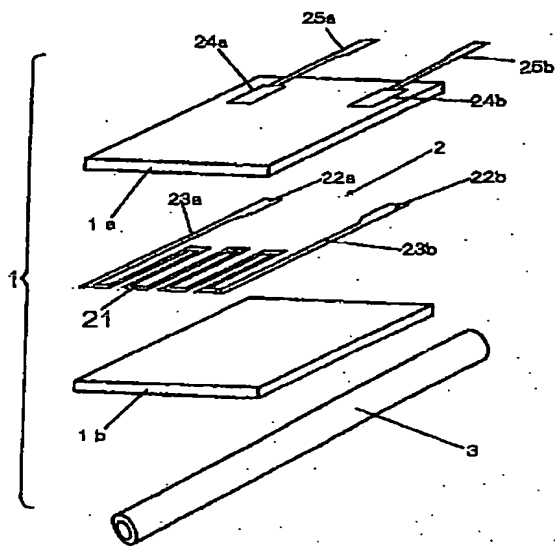
【図1】丸棒状セラミックヒータを分解し、展開した状態を表わす斜視図である。

【図2】陽極側端子部に、リード線引き出し用端子が接合された部位の縦方向の断面を表わす断面図である。

【符号の説明】

1；セラミックヒータ、1a、1b；グリーンシート、2；発熱抵抗体、21；発熱部、22a、22b；陽極側及び陰極側端末部、23a、23b；リード部、24a、24b；陽極側及び陰極側端子部、25a、25b；リード線引き出し用端子、3；碍管、4；銀ロウ、5；ニッケル-硼素系無電解メッキ層。

【図1】



【図2】

